

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-317933
 (43)Date of publication of application : 07.11.2003

(51)Int.Cl. H05B 33/04
 H05B 33/14

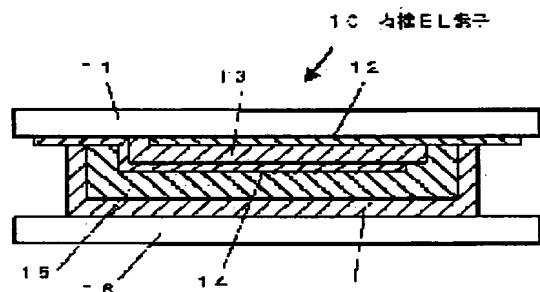
(21)Application number : 2002-119060 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD
 (22)Date of filing : 22.04.2002 (72)Inventor : TAYANAGI JIYUNICHI

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL (electroluminescence) element stably emitting a light for a long period.

SOLUTION: This organic EL element characterized in that the surface of an organic EL structure formed on a substrate is covered with thermoplastic elastomer and the thermoplastic elastomer layer is formed by applying liquid, which is formed by melting or dispersing the thermoplastic elastomer in saturated hydrocarbon solvent, to the organic EL structure surface and drying it. This manufacturing method for the organic EL device forms the organic EL structure covered with the layer of the thermoplastic elastomer by applying the liquid, which is formed by melting or dispersing the thermoplastic elastomer in the saturated hydrocarbon solvent, to the organic EL structure surface and drying it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPS)

*** NOTICES ***

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic EL device characterized by for the front face of the organic electroluminescence structure formed on the base being the organic EL device covered with the layer of thermoplastic elastomer, and being the layer formed by applying to an organic electroluminescence structure front face the liquid with which the layer of this thermoplastic elastomer dissolved or distributed this thermoplastic elastomer to the saturated hydrocarbon system solvent, and drying.

[Claim 2] The organic EL device according to claim 1 whose thermoplastic elastomer is the thermoplastic elastomer of a hydrocarbon system or a denaturation hydrocarbon system.

[Claim 3] The manufacture approach of the organic EL device characterized by applying the liquid which dissolved or distributed thermoplastic elastomer to the saturated hydrocarbon system solvent to this organic electroluminescence structure front face of the organic electroluminescence structure formed on the base, drying on it, and forming the layer of this thermoplastic elastomer in it on this organic electroluminescence structure front face.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the organic EL device which covered the organic electroluminescence structure front face of an organic EL device with the thermoplastic elastomer of a carbonization-ized hydrogen system or a denaturation hydrocarbon system about the organic electroluminescent element (henceforth an organic EL device) used for a flat display, the flat-surface light source, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] It has a great hope for the flat display which replaces CRT with progress of the rapid ED in information and communication fields in recent years. Especially, since an organic EL device is excellent in points, such as high-speed responsibility, visibility, and brightness, research is done briskly.

[0003] The organic EL device announced by Tang and others of U.S. KODAKU in 1987 has the two-layer laminated structure of an organic thin film, and used tris (8-quinolinolato) aluminum (it is called "Alq" for short below) for the luminous layer, and 1000 cd/m² and high brightness were obtained by the low-battery drive not more than 10V (Appl.Phys.Lett., 51,913 (1987)).

[0004] Henceforth, research quickly turned to utilization is advanced and the organic EL device which has various laminated structures whose organic layers pinched by the hole-injection electrode (anode plate) and the electron injection electrode (cathode) are one layer – about ten layers has been developed. The approach of carrying out thin film formation not only of the approach of carrying out thin film formation of the low molecular weight compound across which it goes variably with a vacuum deposition method etc. but the giant-molecule system compound also about an ingredient by approaches, such as a spin coat method, an ink jet, a die coat, and flexographic printing, and creating an organic EL device is proposed.

[0005] Moreover, the organic electroluminescence display device which formed the luminescence unit of three colors of RGB by vacuum evaporationo independently of on one substrate, the organic electroluminescence display device which built the color filter into the organic EL device of white luminescence, the organic electroluminescence display device which built the color conversion filter into the organic EL device of blue luminescence or ultraviolet luminescence are proposed as a luminescence display device replaced with CRT.

[0006] The organic EL device of the method which carries out the rarefaction of the electron injection electrode side, and takes out light instead of the optical ejection from a transparence hole-injection electrode made still more general because of the improvement in brightness until now, the organic electroluminescence display device which formed the organic EL device on the TFT substrate for the purpose of the high definition and the power consumption fall have been

proposed.

[0007] In order to perform electron injection efficiently as an electrode material in the conventional organic EL device, ingredients, such as an alloy of the low metal of work functions, such as alkali metal, alkaline earth metal, and a rare earth metal, and these metals and a compound of these metals, are usually used. Moreover, the layer containing various organic compounds including a luminous layer is prepared in inter-electrode. The organic compound which exists between these electrode materials or an electrode layer tends to deteriorate with oxygen and the moisture in atmospheric air, and interlaminar peeling becomes easy to happen by deterioration of these ingredients etc. Therefore, it is easy to produce the nonluminescent part called a dark spot to a part for the light-emitting part of a component. Therefore, in order to raise the stability and dependability of an organic EL device, a means to protect a component from the moisture in atmospheric air, and to prevent degradation of a component is important.

[0008] In order to protect conventionally the electrode layer and organic compound layer in an organic EL device which consist of an ingredient which is easy to deteriorate, the policy which seals the structure which has those layers and is intercepted from external ambient atmospheres, such as moisture, has been performed. However, what it is difficult to intercept invasion of the moisture from an external ambient atmosphere etc. completely, and controls generating of a dark spot etc. for a long period of time is not obtained.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to protect the structure (henceforth the organic electroluminescence structure) which has an electrode layer and an organic compound layer, the approach of preparing the protective coat which consists an organic electroluminescence structure front face of a poly membrane, minerals oxide film, minerals nitride film, etc. with vacuum deposition etc., attaching with adhesives etc. the tooth-back material which consists of glass, a metal, plastics, etc. after that, and closing the organic electroluminescence structure is learned conventionally (JP,4-267097,A, JP,5-36475,A, JP,5-182759,A). However, this approach had big constraint in the quality of the material and thickness of a protective layer from there being a possibility that interlaminar peeling of the organic electroluminescence structure and destruction of the structure may take place with the stress of a protective layer. Furthermore, the protection stratification approaches, such as vacuum evaporationo, have low productivity, and formation of the protective layer by the simpler approach is called for.

[0010] moreover, how to use the hardenability resin used as hardening resin flexible as a protective layer is also learned -- **** (JP,8-236271,A, JP,9-274990,A) -- it has come to control generating of a dark spot enough according to problems, like there is a possibility that the by-product of the hardening reaction time of hardenability resin may have a bad influence on the layer ingredient in the organic electroluminescence structure.

[0011] Moreover, by the approach of carrying out thermocompression bonding of the thermoplastics film to an organic electroluminescence structure front face, and sealing the organic electroluminescence structure, there is a possibility of having a bad influence on the layer ingredient of the organic electroluminescence structure, from giving thermal stress to the organic electroluminescence structure.

[0012]

[Means for Solving the Problem] This invention aims at offering the organic EL device with which the organic electroluminescence structure was protected from the moisture in atmospheric air, and generating of a defect with a dark spot was controlled over the long period

of time. Moreover, it aims at offering the manufacture approach of the above-mentioned organic EL device which forms a protective layer by the simple approach as compared with approaches, such as vacuum deposition.

[0013] This inventions are the following invention which solves the above-mentioned technical problem.

[0014] The organic EL device characterized by for the front face of the organic electroluminescence structure formed on the base being the organic EL device covered with the layer of thermoplastic elastomer, and being the layer formed by applying to an organic electroluminescence structure front face the liquid with which the layer of this thermoplastic elastomer dissolved or distributed this thermoplastic elastomer to the saturated hydrocarbon system solvent, and drying.

[0015] The manufacture approach of the organic EL device characterized by applying the liquid which dissolved or distributed thermoplastic elastomer to the saturated hydrocarbon system solvent to this organic electroluminescence structure front face of the organic electroluminescence structure formed on the base, drying on it, and forming the layer of this thermoplastic elastomer in it on this organic electroluminescence structure front face.

[0016] As the above-mentioned thermoplastic elastomer, the thermoplastic elastomer of a hydrocarbon system or a denaturation hydrocarbon system is desirable, and the denaturation hydrocarbon system thermoplastic elastomer denaturalized and obtained in the hydrocarbon system thermoplastic elastomer which consists of a block copolymer including the hydrocarbon block with a still higher glass transition temperature as these thermoplastic elastomer and the hydrocarbon block with a low glass transition temperature, or its elastomer is desirable.

[0017]

[Embodiment of the Invention] One of the descriptions of this invention is in the point which applies this liquid to an organic electroluminescence structure front face, dries using the liquid which dissolved or distributed thermoplastic elastomer to the solvent, and forms the layer of thermoplastic elastomer (desiccation means usually removing a solvent from the spreading film by evaporation). It is the so-called wet method, and this approach is simple as compared with the so-called dry process, such as a vacuum deposition method, and is an approach that productivity is high. A wet method has a possibility of having a bad influence on the ingredient of the organic electroluminescence structure by the solvent. this invention person found out that the saturated hydrocarbon system solvent was suitable as a solvent with little effect to the ingredient of the organic electroluminescence structure.

[0018] A saturated hydrocarbon system solvent is a liquefied saturated hydrocarbon compound in the ordinary temperature which consists of a carbon atom and a hydrogen atom, and has a liquefied alkane and cycloalkane in ordinary temperature. As cycloalkane, you may be alkylation cycloalkane. As an alkane, the alkane of the shape of a straight chain of carbon numbers 5–12 and the letter of branching is desirable, and especially a straight chain-like alkane is desirable. As cycloalkane, this cycloalkane by which the carbon number of a ring was permuted or more [of the cycloalkane of 5–8 (preferably 6) and a with a carbon number of four or less alkyl group] by one is desirable. The boiling point of these hydrocarbons system solvent has a 25–250-degree C desirable thing, and its 35–200 degrees C are especially desirable. When using a solvent with the boiling point higher than this, it is desirable to perform desiccation under reduced pressure. Moreover, a saturated hydrocarbon system solvent may be a mixed solvent which consists of two or more sorts of compounds, and may contain hydrocarbons other than a small amount of saturated hydrocarbon by the case. As a concrete desirable saturated

hydrocarbon system solvent, there are n-hexane, n-octane, n-dodecane, a cyclohexane, ethylcyclohexane, a butyl cyclohexane, etc.

[0019] Without being based on the chemical crosslinking reaction in the spot (organic electroluminescence structure front face), thermoplastic elastomer is a polymer which originally shows rubber elasticity, and is a linear polymer which does not have usually substantial bridge formation. It may dissolve or distribute to a saturated hydrocarbon system solvent, and the thermoplastic elastomer in this invention may be preferably dissolved in a saturated hydrocarbon system solvent. Hereafter, the liquid which dissolved thermoplastic elastomer in the solvent is called solution. It is desirable to use the solution of the thermoplastic elastomer which does not contain a part for an insoluble solution substantially in this invention.

[0020] Moreover, the thermoplastic elastomer in this invention says what shows rubber elasticity in the temperature requirement (usually 0-70 degrees C) where an organic EL device is usually used. As thermoplastic elastomer in this invention, what has rubber elasticity in -20-+90 degrees C is desirable, and what has rubber elasticity in the range which is -40-+120 degrees C is still more desirable.

[0021] The thermoplastic elastomer which consists of a block copolymer which has at least two sorts of blocks, a hard block and an elasticity block, as thermoplastic elastomer in this invention is desirable. The hard block and 2 more than elasticity block in a block copolymer may exist in 1 molecule, respectively. A hard block consists of chains whose glass transition temperature is beyond ordinary temperature, and elasticity block glass transition temperature is under ordinary temperature -- it comes out and consists of a certain chains. The glass transition temperature of a hard block has desirable 70 degrees C or more, its 90 degrees C or more are still more desirable, and its 120 degrees C or more are the most desirable. The glass transition temperature of an elasticity block has desirable 0 degree C or less, its -20 degrees C or less are still more desirable, and its -40 degrees C or less are the most desirable.

[0022] The above-mentioned block copolymer has structures, such as the block structure which the hard block (it expresses with A) and the elasticity block (it expresses with B) arranged to lines, such as A-B, A-B-A, B-A-B, and n (-A-B-), the comb mold block structure which two or more elasticity blocks combined with the side chain of a hard block, and the comb mold block structure which two or more hard blocks combined with the side chain of an elasticity block. Moreover, the above-mentioned block copolymer may have other polymer chain parts other than a hard block and an elasticity block.

[0023] As a hard block in the thermoplastic elastomer in this invention, there is a hydrocarbon system hard block which has rings, such as a polymer block of annular olefins, such as a polystyrene block, the poly cyclohexadiene block, a hydrogenation poly cyclohexadiene block, the poly cyclohexene block, a poly norbornene block, and other alkylation norbornene. As a hydrocarbon system hard block, there is a non-cyclic-hydrocarbon system hard block of a polypropylene block, a polyethylene block, etc. further. As an elasticity block, there is a hydrocarbon system elasticity block of a polybutadiene block, a hydrogenating polybutadiene block, a polyisoprene block, a hydrogenation polyisoprene block, the Pori (ethylene butylene) block, etc.

[0024] There is polystyrene system thermoplastic elastomer of the A-B-A structure where a hard block is a polystyrene block as an example of thermoplastic elastomer, and elasticity blocks are a polybutadiene block, a hydrogenating polybutadiene block, a polyisoprene block, the Pori (ethylene butylene) block, etc. Moreover, there is thermoplastic elastomer which considers the polyethylene block and polypropylene block which are called thermoplastic elastomer olefin

as a hard block, and considers the Pori (ethylene butylene) block as an elasticity block. There is hydrogenation poly cyclohexadiene system thermoplastic elastomer which hydrogenates thermoplastic 1,2-polybutadiene, the poly cyclohexadiene system thermoplastic elastomer which has the poly cyclohexadiene block and a polybutadiene block, and this elastomer as other hydrocarbon system thermoplastic elastomer, and is obtained.

[0025] As thermoplastic elastomer in this invention, EVA system thermoplastic elastomer, such as thermoplastic elastomer urethane and an ethylene-vinyl acetate copolymer, thermoplastic elastomer polyester, thermoplastic elastomer polyamide, etc. can be further used in addition to the above-mentioned hydrocarbon system thermoplastic elastomer. However, said hydrocarbon system thermoplastic elastomer is more more desirable than solubility is high to a saturated hydrocarbon system solvent as compared with non-[these] hydrocarbon system thermoplastic elastomer and thermal resistance is also high as thermoplastic elastomer in this invention. moreover, a possibility of there being few impurities, such as an unreacted raw material, and having a bad influence to the organic electroluminescence structure -- ** -- it is desirable also at few points.

[0026] As thermoplastic elastomer in this invention, you may be denaturation thermoplastic elastomer further. In order to raise the adhesion over an organic electroluminescence structure front face as denaturation thermoplastic elastomer, the denaturation thermoplastic elastomer which introduced the functional group into the above thermoplastic elastomer is desirable. As this functional group, there are a carboxyl group, an epoxy group, a hydrolysis nature silyl radical, a hydroxyl group, a sulfhydryl group, etc., for example. The approach to which the compound which has a functional group as an approach of introducing these functional groups in the thermoplastic elastomer which has a reactant radical at the molecule end, for example, and has the reactant radical which can react with a molecule end is made to react, How to make the compound which has the reactant radical which can react with a molecule end react to a molecule end [activity in case a polymer is manufactured by anionic polymerization], The compound which has a radical generating agent and a functional group, and partial saturation radicals, such as a peroxide, in thermoplastic elastomer There are an approach of (mixing [for example,] a maleic anhydride, a maleic acid, allyl glycidyl ether, vinyltrimetoxysilane, etc.), heat-treating, and graft-izing, the approach of carrying out epoxidation of the partial saturation radical originating in the diene of thermoplastic elastomer including the unit in which diene carried out the polymerization, etc.

[0027] There is a possibility that impurities, such as the above low molecular weight compounds used as a modifier, may remain in denaturation thermoplastic elastomer. For this reason, before using denaturation thermoplastic elastomer, it is desirable to refine and use denaturation thermoplastic elastomer by approaches, such as a reprecipitation purification method and a column chromatography purification method.

[0028] Especially the concentration in the saturated hydrocarbon system solvent solution of thermoplastic elastomer is not limited, and can be suitably chosen from conditions, such as solubility of thermoplastic elastomer, thickness of the thermoplastic-elastomer paint film to form, and viscosity of a solution. Preferably, it is below the solubility of thermoplastic elastomer and the solution whose concentration of the thermoplastic elastomer in a solution is one to 50 mass % is desirable. More desirable concentration is two to 30 mass %.

[0029] An additive can be blended with the solution of thermoplastic elastomer as occasion demands. As an additive, there is little volatility and an additive without the bad influence to the organic electroluminescence structure can be used. Specifically, the effect of moisture to the

organic electroluminescence structure can be reduced using desiccant powder. As desiccant powder, there is powder, such as alkali-metal oxide, alkaline earth metal oxide, a molecular sieve, barium oxide, and 5 oxidation 2 Lynn, for example. Although especially the mean particle diameter of moisture absorption material powder is not limited, its 20 micrometers or less are especially desirable, and its 0.1-10 micrometers are desirable.

[0030] Especially as an approach of applying the solution of thermoplastic elastomer to the front face of the organic electroluminescence structure, although not limited, there are a spin coat method, the die coat method, the blade coat method, screen printing, the ink jet method, a spray coating method, the curtain coat method, etc. After forming the film of a solution by these approaches, evaporation removal of the solvent is carried out and the layer (henceforth a protective layer) of thermoplastic elastomer is formed.

[0031] Moreover, in order to form a protective layer only in a specific region including the front face of the organic electroluminescence structure, after forming a protective layer all over a field including the front face of the organic electroluminescence structure, the approach of removing an unnecessary field, the approach of applying a solution only to a specific part, etc. can be used. For example, when forming the field for pasting up between organic electroluminescence structure front faces and these layers directly when forming the field for performing the ejection and mounting of electrode wiring, and forming the layer of plastics or an inorganic substance further on the surface of a protective layer, formation of the unnecessary field where the protective layer which consists of thermoplastic elastomer does not exist is needed. After forming a protective layer all over the field which includes the front face of the organic electroluminescence structure using such a case, for example, a spin coat method, the die coat method, the blade coat method, etc., the layer of an unnecessary field is removed from the protective layer of a specific region with the thermal decomposition method by the exposure of a mechanical removal means, laser, etc. Moreover, the approach of covering the specific region by the ink jet method alternatively, the approach of covering a specific region with the die coat method using the die of a specific configuration, the approach of covering a specific region with a spray coating method, the curtain coat method, etc. using a mask, etc. can be used.

[0032] Although it is not limited, since especially the protection layer thickness that consists of thermoplastic elastomer on the organic electroluminescence structure demonstrates the stress relaxation effectiveness further when the layer of further others is formed on a protective layer in order to demonstrate the surface protective effect of the organic electroluminescence structure enough and, 10nm or more is desirable. Moreover, since it becomes difficult that the stress which the layer itself gives to the front face of the organic electroluminescence structure becomes large, and to fully remove a solvent from a spreading solution when a protective layer is too thick, 500 micrometers or less are desirable. More desirable protection layer thickness is 50nm – 100 micrometers, and 0.1 micrometers – its 10 micrometers are the most desirable.

[0033] Although the front face of the organic electroluminescence structure formed on the base usually serves as a layer of an electrode, before forming the layer of thermoplastic elastomer, other layers may be formed in the front face of this organic electroluminescence structure for protection and other purposes of the front face which is an electrode etc. As this layer, a thin layer with a thickness of 1 micrometer or less is desirable, and there are the oxide and nitride of metals, such as silicon and titanium, an organic polymer, etc. as an ingredient of that layer, for example.

[0034] The layer of further others can be formed on the layer of the thermoplastic elastomer in this invention for the purpose of physical protection of the organic electroluminescence structure, chemical protection, and others. As an ingredient of other layers, there is plastic material, such as a metal, a metallic oxide, a metal nitride, glass, other minerals ingredients, a polymer, and hardenability resin, etc. For example, high barrier property material and high intensity material, such as a metal plate, a metal film, a glass plate, a plastic sheet, and plastic film, can be pasted up on a thermoplastic-elastomer layer with adhesives etc. By using these **, the organic electroluminescence structure can be effectively protected to permeation of the impact from the outside, moisture, etc. Moreover, if a view is changed, when the layer of thermoplastic elastomer exists among these ** and organic electroluminescence structures, the coefficient-of-linear-expansion difference and stress between these ** and organic electroluminescence structures will be eased, and physical protection of the organic electroluminescence structure will become more effective. Moreover, when sealing the organic electroluminescence structure by high barrier property material etc., said hygroscopic powder etc. can also be arranged between high barrier property material and a thermoplastic-elastomer layer.

[0035] As adhesives for pasting up high barrier property material and high intensity material, it is desirable to use adhesives with little generating of out gas at the time of adhesion. As such adhesives, there are an optical cation hardening system epoxy resin, hot melt adhesive, heat-curing mold silicone resin, etc., for example. As adhesives for pasting up a glass plate and a thermoplastic-elastomer layer especially, an optical cation hardening system epoxy resin is desirable.

[0036] The typical sectional view of the organic EL device 10 of this invention is shown in drawing 1. The 1st transparent electrode 12 by transparent electrode materials, such as ITO, is formed in one front face of the 1st transparent substrate 11 using glass, a quartz, or resin. This 1st electrode 12 is formed in the shape of a stripe in a predetermined configuration and a predetermined predetermined pitch. Moreover, when active components, such as a TFT array, are conventionally formed by the well-known approach, the 1st electrode 12 may be formed on an active component. Moreover, according to the light emitting device section, the color filter may be arranged on the 1st substrate 11 (illustration is omitted).

[0037] The laminating of the luminous layer 13 is carried out to the front face of the 1st electrode 12. A luminous layer 13 consists of one layer or a multilayer layer, and at least one layer consists of layers containing an organic luminescent material. It consists of one or more layers, such as the layer which specifically as a luminous layer 13 contains a hole impregnation ingredient, a layer containing a hole transportation ingredient, a layer containing the hole transportation ingredient which doped luminescent material, a layer containing an electronic transportation ingredient, a layer containing the electronic transportation ingredient which doped luminescent material, and a layer containing an electron injection ingredient.

[0038] And the laminating of the 2nd electrode (back plate) 14 which used a low resistance metal, a laminating, or the things that were alloyed, such as aluminum and Ag, is suitably carried out to the front face of a luminous layer 13 in low work function metals, such as Li, Na, Cs, calcium, and Mg, and/or these oxides, the hydroxide, the fluoride, the chloride, etc.

[0039] This 2nd electrode 14 counters with the 1st electrode 12, and is formed the predetermined shape of a configuration and a stripe which intersects perpendicularly. It is the organic electroluminescence structure which the laminated structure from the 1st electrode 12 by which the laminating was carried out to the 2nd electrode 14 forms a luminescence control

layer substantially on these 1st substrates 11, and is said to this invention.

[0040] A luminous layer 13 has a triphenylamine derivative (TPD), a hydrazone derivative, an arylamine derivative, etc. as a hole transportation ingredient among parent ingredients here. Moreover, macromolecule system ingredients which doped polystyrene sulfonate, such as polyethylene dioxythiophene and the poly aniline derivative, can also be used.

[0041] On the other hand, as an electronic transportation ingredient, an aluminum chelate complex (Alq₃), a distyrylbiphenyl derivative (DPVBi), an OKISA diazole derivative, a bis-CHIRIRU anthracene derivative, a benzoxazole thiophene derivative, perylenes, and thiazoles are used. A still more proper luminescent material may be mixed and the luminous layer which mixed the hole transportation ingredient and the electronic transportation ingredient may be formed. In that case, the ratio of a hole transportation ingredient and an electronic transportation ingredient can be adjusted in 10:90-90:10.

[0042] A well-known ingredient can be conventionally used for the configuration member and the 1st above-mentioned substrate 11 which are used for this invention, the 1st electrode 12, a luminous layer 13, and the 2nd electrode 14 outside the above-mentioned example. For example, it is indicated by "the organic electroluminescence ingredient, the display" (CMC Co., Ltd. issue), etc.

[0043] The front face of the organic electroluminescence structure from the 1st electrode 12 by which the laminating was carried out on the 1st substrate 11 to the 2nd electrode 14 is covered with the protective layer 15 which consists of thermoplastic elastomer. The closure of the organic electroluminescence structure covered with the protective layer 15 is carried out by the opposite substrate 16 using the glue line 17. The opposite substrate 16 consists of ingredients, such as glass, a metal, and resin, and a glue line 17 consists of a hardened material of adhesives, such as the above epoxy resins. The opposite substrate 16 is not restricted to a plate-like opposite substrate as shown in drawing, but may consist of a glass plate in which the metal and crevice of the cube type which contains the organic electroluminescence structure were formed etc.

[0044] Moreover, the spacing member of the shape of a frame surrounding the perimeter of the organic electroluminescence structure which has a protective layer 15 can be formed on the 1st substrate 11, and the organic electroluminescence structure which pastes up the apical surface of this frame-like spacing member with the opposite substrate 16, adhesives, etc., and has a protective layer 15 between the 1st substrate 11 and the opposite substrate 16 can also be enclosed. A frame-like spacing member can be beforehand formed in the front face of the opposite substrate 16, and the organic electroluminescence structure which pastes up the apical surface of this frame-like spacing member on the front face of the 1st substrate 11 with adhesives etc., and has a protective layer 15 between the 1st substrate 11 and the opposite substrate 16 similarly can also be enclosed. The distance between both substrates can be adjusted by using the spacing member of predetermined height according to the distance between the 1st substrate 11 and the opposite substrate 16. Since the thickness from the 1st electrode 12 to a protective layer 15 is actual very thin, it can adjust the height of spacer material by blending fillers, such as a spherical silica of a predetermined particle size, with spacer material. Moreover, formation of spacer material and adhesion between substrates can also be performed to coincidence by closing between the 1st substrate 11 and the opposite substrates 16 using the adhesives which blended such a filler.

[0045] Hereafter, an example etc. explains this invention concretely.

[0046] (Example 1; example of creation of the organic electroluminescence structure) On the

glass substrate which is the 1st substrate, patterning of the ITO was vapor-deposited and carried out by 200nm of thickness, and the anode plate was formed. Sheet resistance was 7ohm/**. Then, on this anode plate, through the metal mask, the copper phthalocyanine was vapor-deposited to 20nm of thickness as a hole injection layer with the vacuum deposition method, then, alpha-NPD (namely, [N, N'-bis(alpha-naphthyl)-N, N'-diphenyl -4, and a 4'-diamino biphenyl]) was vapor-deposited to 40nm of thickness, and the electron hole transportation layer was formed. Furthermore, Alq3 [namely, tris (8-quinolinolato) aluminum] was vapor-deposited to 60nm of thickness, and the luminous layer was formed. Vapor codeposition of Mg and the aluminum was carried out to the last, the MgAl (10:1) cathode alloy layer with a thickness of 200nm was formed, and the organic electroluminescence structure (luminescence area 2mmx2mm) was formed on the substrate.

[0047] (Example 2; example of creation of the organic electroluminescence structure) On the glass substrate which is the 1st substrate, patterning of the ITO was vapor-deposited and carried out by 200nm of thickness, and the anode plate was formed. Sheet resistance was 7ohm/**. Then, on this anode plate, through the metal mask, the copper phthalocyanine was vapor-deposited to 20nm of thickness as a hole injection layer with the vacuum deposition method, then, TPTE [namely, an N, N, and N'', N'' '-tetrakis (3-methylphenyl)-N', N''-diphenyl-tris (4 and 4'-biphenylene) tetra-amine] was vapor-deposited to 40nm of thickness, and the electron hole transportation layer was formed. Furthermore, vapor codeposition of Alq3 and the rubrene was carried out to 60nm of thickness using a different port, and the luminous layer was formed. Finally, LiF was vapor-deposited in thickness of 0.5nm, subsequently to the thickness of 100nm aluminum was vapor-deposited, catholyte was formed, and the organic electroluminescence structure (luminescence area 2mmx2mm) was formed on the substrate.

[0048] Example 3: (— it applied to the cathode surface of the organic electroluminescence structure which manufactured the cyclohexane solution (concentration 10 mass %) of the polystyrene system thermoplastic elastomer (a trade name "DYNARON 1321P", product made from JSR) of the A-B-A structure where an example hard block is a polystyrene block and an elasticity block is a hydrogenating polybutadiene block, in Example 1 with the spin coat method, reduced pressure drying was carried out at 80 degrees C for 1 hour, and the thermoplastic-elastomer layer with a thickness of 5 micrometers was formed in the cathode surface.

[0049] Subsequently, the optical cation hardenability epoxy resin (a trade name "30Y-296G", Three Bond Co., Ltd. make) was applied to the thickness of 40 micrometers at one side of a glass substrate, and the laminating of this glass substrate was carried out to the thermoplastic-elastomer layer front face of the above-mentioned organic electroluminescence structure by making an epoxy resin spreading side into a laminating side. Irradiate ultraviolet rays and stiffened the above-mentioned epoxy resin, and heated at 80 degrees C after that for 1 hour, hardening was made to complete, and the organic EL device was obtained.

[0050] The luminescence test which carries out continuation impression and makes the obtained component the sine wave held nine mses by 20V 1 ms impression and 0V (un-impressing) was performed at the room temperature. Consequently, the area from which 1000 hours after had stable luminescence, and became a nonluminescent part as compared with the first stage was about 5%.

[0051] Example 4: (— the organic EL device which does not have the layer of thermoplastic elastomer by the same approach as Example 3 except for the point which does not form the

layer of the example thermoplastic elastomer of a comparison was manufactured. Moreover, the thin film of a silica was formed in the cathode surface with the CVD method instead of the layer of thermoplastic elastomer (four kinds, 10nm of thickness of a silica, 50nm, 100nm, and 500nm, are manufactured), and the organic EL device which has the thin film of a silica instead of the layer of thermoplastic elastomer by the same approach as Example 3 was manufactured except it.

[0052] The luminescence test which carries out continuation impression of the same sine wave as Example 3, and carries out each obtained component was performed at the room temperature. Consequently, it became nonluminescent by the cause that all components are presumed to be a short circuit or cathodic disbonding in less than 1000 hours.

[0053] Example 5: (— the hydrogenating polybutadiene (molecular weight 1000) which has a hydroxyl group in example both ends, and 4 and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate were mixed at a rate that a NCO index is set to 105, the thermoplastic polyurethane elastomer was manufactured, this was dissolved in the cyclohexane and the solution of concentration 10 mass % was manufactured. The thermoplastic polyurethane elastomer layer with a thickness of 5 micrometers was formed in the cathode surface like Example 3 using this solution, and the organic EL device was manufactured like Example 3 after that.

[0054] The luminescence test which carries out continuation impression of the same sine wave as Example 3, and carries out the obtained component was performed at the room temperature. Consequently, the area from which 1000 hours after had stable luminescence, and became a nonluminescent part as compared with the first stage was about 20%.

[0055] Example 6: (— it applied to the cathode surface of the organic electroluminescence structure which manufactured the butyl cyclohexane solution (concentration 10 mass %) of the hydrogenation poly cyclohexadiene system thermoplastic elastomer of the A-B-A structure where an example hard block is a hydrogenation poly cyclohexadiene block, and an elasticity block is a hydrogenating polybutadiene block, in Example 2 with the spin coat method, reduced pressure drying was carried out at 100 degrees C for 1 hour, and the thermoplastic-elastomer layer with a thickness of 5 micrometers was formed in the cathode surface.

[0056] Subsequently, the optical cation Hardenability epoxy resin (trade name "XNR5516" Nagase Brothers speciality-chemicals company make) was applied to the thickness of 50 micrometers at one side of a glass substrate, and the organic EL device was manufactured for this glass substrate like Example 3 using the epoxy resin spreading side.

[0057] The luminescence test which carries out continuation impression of the same sine wave as Example 3, and carries out the obtained component was performed at the room temperature. Consequently, the area from which 1000 hours after had stable luminescence, and became a nonluminescent part as compared with the first stage was about 5%.

[0058]

[Effect of the Invention] According to this invention, luminescence stabilized by arranging the protective layer which can hold the luminescence stability of an organic EL device on an organic electroluminescence structure front face can be maintained now over a long period of time. A protective layer consists of thermoplastic elastomer and the thermoplastic elastomer of a protective effect of a hydrocarbon system or a denaturation hydrocarbon system is [a protective layer] especially high. A protective layer is formed in an organic electroluminescence structure front face by carrying out spreading desiccation of this solution using the solution of thermoplastic elastomer which dissolved in the saturated hydrocarbon system solvent, and the protective layer which has the above-mentioned property by this is

formed easily.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. *** shows the word which can not be translated.
 3. In the drawings, any words are not translated.
-

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The typical sectional view of the organic EL device of this invention.

[Description of Notations]

- 10: Organic EL device
 - 11: The 1st transparency substrate
 - 12: The 1st electrode
 - 13: Luminous layer
 - 14: The 2nd electrode (back plate)
 - 15: Thermoplastic-elastomer layer
 - 16: Opposite substrate
 - 17: Glue line
-

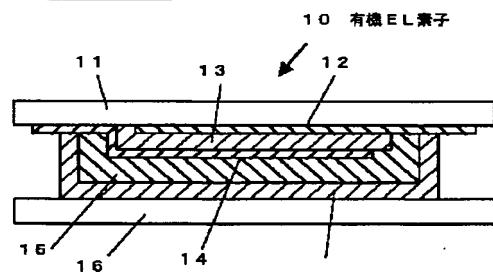
[Translation done.]

*** NOTICES ***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-317933
(P2003-317933A)

(43)公開日 平成15年11月7日(2003.11.7)

(51)Int.Cl.
H 05 B 33/04
33/14

識別記号

F I
H 05 B 33/04
33/14テマコード(参考)
3 K 0 0 7
A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2002-119060(P2002-119060)

(22)出願日 平成14年4月22日(2002.4.22)

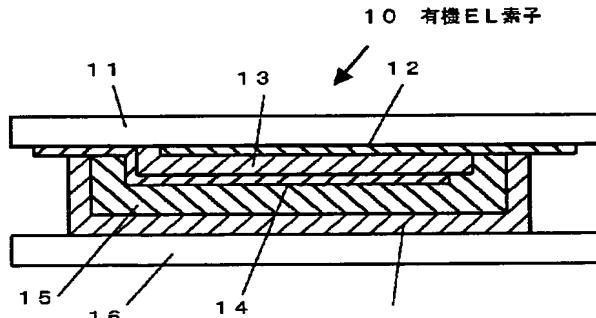
(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(72)発明者 田柳 順一
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内
Fターム(参考) 3K007 AB08 AB13 AB18 BB02 DB03
FA02

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【要約】

【課題】長期にわたって安定して発光し得る有機EL素子を得る。

【解決手段】基体上に形成された有機EL構造体の表面が熱可塑性エラストマーの層で被覆された有機EL素子であり、該熱可塑性エラストマー層は該熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を有機EL構造体表面に塗布して乾燥することにより形成された層であることを特徴とする。また、熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を有機EL構造体表面に塗布して乾燥することにより該熱可塑性エラストマーの層で被覆された有機EL構造体を形成する、有機EL素子内の製造方法。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に形成された有機EL構造体の表面が熱可塑性エラストマーの層で被覆された有機EL素子であり、該熱可塑性エラストマーの層が該熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を有機EL構造体表面に塗布して乾燥することにより形成された層であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】熱可塑性エラストマーが、炭化水素系または変性炭化水素系の熱可塑性エラストマーである、請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】基体上に形成された有機EL構造体の該有機EL構造体表面に、熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を塗布して乾燥し、該有機EL構造体表面に該熱可塑性エラストマーの層を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラットディスプレイや平面光源などに使用される有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」という）に関するものであり、有機EL素子の有機EL構造体表面を炭化水素系または変性炭化水素系の熱可塑性エラストマーで被覆した有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の情報通信分野における急速な技術開発の進展に伴い、CRTに代わるフラットディスプレイに大きな期待が寄せられている。なかでも有機EL素子は、高速応答性、視認性、輝度などの点に優れるため盛んに研究が行われている。

【0003】1987年に米国コダック社のTangらによって発表された有機EL素子は、有機薄膜の2層積層構造を有し、発光層にトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（以下「Alq」と略称する）を使用し、10V以下の低電圧駆動で、1000cd/m²と高輝度が得られた（Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)）。

【0004】以降、急速に実用化に向けた研究が進められ、正孔注入電極（陽極）と電子注入電極（陰極）に挟まれた有機層が1層～10層程度の様々な積層構造を有する有機EL素子が開発されてきている。材料に関しても、多岐に渡る低分子化合物を真空蒸着法等により薄膜形成する方法のみならず、高分子系化合物をスピンドル法、インクジェット、ダイコート、フレキソ印刷といった方法で薄膜形成して有機EL素子を作成する方法が提案されている。

【0005】また、CRTに代わる発光表示素子として、RGBの3色の発光単位を1つの基板上に独立に蒸着により形成した有機EL表示素子、白色発光の有機EL素子にカラーフィルタを組み込んだ有機EL表示素子、青色発光や紫外発光の有機EL素子に色変換フィル

タを組み込んだ有機EL表示素子などが提案されている。

【0006】さらに輝度向上のために、これまで一般的とされてきた透明正孔注入電極からの光取り出しの代わりに、電子注入電極側を透明化して光を取り出す方式の有機EL素子や、高精細・消費電力低下を目的として、 TFT基板上に有機EL素子を形成した有機EL表示素子なども提案されてきている。

【0007】従来の有機EL素子における電極材料としては、効率よく電子注入を行うためにアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属などの仕事関数の低い金属、それら金属の合金、それら金属の化合物などの材料が通常使用されている。また、電極間には発光層を含め種々の有機化合物を含む層が設けられている。これら電極材料や電極層間に存在する有機化合物は大気中の酸素や水分により変質しやすく、またこれら材料の変質等によって層間剥離が起こりやすくなる。そのため、素子の発光部分にダークスポットと呼ばれる非発光部分が生じやすい。したがって、有機EL素子の安定性と信頼性を向上させるために、大気中の水分から素子を保護し、素子の劣化を防止する手段が重要である。

【0008】従来、有機EL素子内の変質しやすい材料からなる電極層や有機化合物層を保護するために、これらの層を有する構造体を密封して水分等の外部雰囲気から遮断する方策が行われてきた。しかし、外部雰囲気からの水分等の侵入を完全に遮断することは困難であり、ダークスポットの発生などを長期間抑制するものは得られていない。

【0009】
30 【発明が解決しようとする課題】電極層や有機化合物層を有する構造体（以下、「有機EL構造体」という）を保護するために、従来、有機EL構造体表面を真空蒸着等により高分子膜、無機質酸化物膜、無機質窒化物膜等よりなる保護膜を設け、その後ガラス、金属、プラスチック等からなる背面材を接着剤等で取り付けて有機EL構造体を封止する方法が知られている（特開平4-26709
7、特開平5-36475、特開平5-18275
9）。しかしこの方法は、保護層の応力により有機EL構造体の層間剥離や構造体の破壊が起こるおそれがあることより、保護層の材質や厚さに大きな制約があった。さらに、蒸着などの保護層形成方法は生産性が低く、より簡便な方法による保護層の形成が求められる。

【0010】また、保護層として柔軟な硬化樹脂となる硬化性樹脂を使用する方法も知られている（特開平8-236271、特開平9-274990）が、硬化性樹脂の硬化反応時の副生物が有機EL構造体中の層材料に悪影響を与えるおそれがあるなどの問題により、ダークスポットの発生を充分抑制するには至っていない。

【0011】また、有機EL構造体表面に熱可塑性樹脂フィルムを熱圧着して有機EL構造体を密封する方法で

は有機EL構造体に熱応力を与えることより、有機EL構造体の層材料に悪影響を与えるおそれがある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、大気中の水分から有機EL構造体を保護し、かつ長期にわたりダークスポットとの欠陥の発生が抑制された有機EL素子を提供することを目的とする。また、真空蒸着などの方法に比較して簡便な方法で保護層を形成する、上記有機EL素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】本発明は上記課題を解決する、以下の発明である。

【0014】基体上に形成された有機EL構造体の表面が熱可塑性エラストマーの層で被覆された有機EL素子であり、該熱可塑性エラストマーの層が該熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を有機EL構造体表面に塗布して乾燥することにより形成された層であることを特徴とする有機EL素子。

【0015】基体上に形成された有機EL構造体の該有機EL構造体表面に、熱可塑性エラストマーを飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散した液を塗布して乾燥し、該有機EL構造体表面に該熱可塑性エラストマーの層を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【0016】上記熱可塑性エラストマーとしては、炭化水素系または変性炭化水素系の熱可塑性エラストマーが好ましく、さらにこれら熱可塑性エラストマーとしては、ガラス転移温度が高い炭化水素ブロックとガラス転移温度が低い炭化水素ブロックを含むブロック共重合体からなる炭化水素系熱可塑性エラストマーやそのエラストマーを変性して得られる変性炭化水素系熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の特徴の1つは、熱可塑性エラストマーを溶媒に溶解または分散した液を用い、この液を有機EL構造体表面に塗布し乾燥して（乾燥とは塗布膜から溶媒を通常は蒸発により除去することをいう）熱可塑性エラストマーの層を形成する点にある。この方法はいわゆる湿式法であり、真空蒸着法などのいわゆる乾式法に比較して簡便で生産性の高い方法である。湿式法は溶媒による有機EL構造体の材料に悪影響を与えるおそれがある。本発明者は、有機EL構造体の材料に対する影響の少ない溶媒として飽和炭化水素系溶媒が適していることを見出した。

【0018】飽和炭化水素系溶媒は炭素原子と水素原子からなる常温で液状の飽和炭化水素化合物であり、常温で液状のアルカンやシクロアルカンがある。シクロアルカンとしてはアルキル置換シクロアルカンであってもよい。アルカンとしては、炭素数5～12の直鎖状または分岐状のアルカンが好ましく、特に直鎖状アルカンが好ましい。シクロアルカンとしては、環の炭素数が5～8

（好ましくは6）のシクロアルカン、および炭素数4以

下のアルキル基の1以上で置換された該シクロアルカンが好ましい。これら炭化水素系溶媒の沸点は25～250℃のものが好ましく、特に35～200℃が好ましい。これより沸点が高い溶媒を使用する場合は、乾燥を減圧下で行うことが好ましい。また、飽和炭化水素系溶媒は2種以上の化合物からなる混合溶媒であってもよく、場合により少量の飽和炭化水素以外の炭化水素を含んでいてもよい。具体的な好ましい飽和炭化水素系溶媒としては、n-ヘキサン、n-オクタン、n-ドデカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ブチルシクロヘキサンなどがある。

【0019】熱可塑性エラストマーは、その場（有機EL構造体表面）での化学的架橋反応によることなく、本来ゴム弾性を示すポリマーであり、通常は実質的な架橋を有しない線状のポリマーである。本発明における熱可塑性エラストマーは、飽和炭化水素系溶媒に溶解または分散しうるものである必要があり、好ましくは飽和炭化水素系溶媒に溶解しうるものである。以下、熱可塑性エラストマーを溶媒に溶解した液を溶液という。本発明では不溶解分を実質的に含まない熱可塑性エラストマーの溶液を用いることが好ましい。

【0020】また、本発明における熱可塑性エラストマーは有機EL素子が通常使用される温度範囲（通常0～70℃）でゴム弾性を示すものをいう。本発明における熱可塑性エラストマーとしては、-20～+90℃の範囲でゴム弾性を有するものが好ましく、-40～+120℃の範囲でゴム弾性を有するものがさらに好ましい。

【0021】本発明における熱可塑性エラストマーとしては、硬質ブロックと軟質ブロックの少なくとも2種のブロックを有するブロック共重合体からなる熱可塑性エラストマーが好ましい。ブロック共重合体における硬質ブロックと軟質ブロックはそれぞれ1分子中に2以上存在していてもよい。硬質ブロックはガラス転移温度が常温以上である分子鎖から構成され、軟質ブロックガラス転移温度が常温未満である分子鎖から構成される。硬質ブロックのガラス転移温度は70℃以上が好ましく、90℃以上がさらに好ましく、120℃以上が最も好ましい。軟質ブロックのガラス転移温度は0℃以下が好ましく、-20℃以下がさらに好ましく、-40℃以下が最も好ましい。

【0022】上記ブロック共重合体は、硬質ブロック（Aで表す）と軟質ブロック（Bで表す）とがA-B、A-B-A、B-A-B、(-A-B-)などの線状に配列したブロック構造、硬質ブロックの側鎖に複数の軟質ブロックが結合したくし型ブロック構造、軟質ブロックの側鎖に複数の硬質ブロックが結合したくし型ブロック構造などの構造を有する。また、上記ブロック共重合体は、硬質ブロックと軟質ブロック以外の他のポリマー鎖部分を有していてもよい。

【0023】本発明における熱可塑性エラストマーにお

ける硬質ブロックとしては、ポリスチレンブロック、ポリシクロヘキサジエンブロック、水素化ポリシクロヘキサジエンブロック、ポリシクロヘキセンブロック、ポリノルボルネンブロック、その他アルキル置換ノルボルネンなどの環状オレフィンのポリマーブロックなどの環を有する炭化水素系硬質ブロックなどがある。炭化水素系硬質ブロックとしては、さらにポリプロピレンブロック、ポリエチレンブロックなどの非環状炭化水素系硬質ブロックがある。軟質ブロックとしては、ポリブタジエンブロック、水素化ポリブタジエンブロック、ポリイソブレンブロック、水素化ポリイソブレンブロック、ポリ(エチレン・ブチレン)ブロックなどの炭化水素系軟質ブロックがある。

【0024】熱可塑性エラストマーの具体例としては硬質ブロックがポリスチレンブロックであり、軟質ブロックがポリブタジエンブロック、水素化ポリブタジエンブロック、ポリイソブレンブロック、ポリ(エチレン・ブチレン)ブロックなどであるA-B-A構造のポリスチレン系熱可塑性エラストマーがある。また、オレフィン系熱可塑性エラストマーと呼ばれるポリエチレンブロックやポリプロピレンブロックを硬質ブロックとし、ポリ(エチレン・ブチレン)ブロックを軟質ブロックとする熱可塑性エラストマーがある。その他の炭化水素系熱可塑性エラストマーとしては、1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、ポリシクロヘキサジエンブロックとポリブタジエンブロックとを有するポリシクロヘキサジエン系熱可塑性エラストマー、該エラストマーを水素化して得られる水素化ポリシクロヘキサジエン系熱可塑性エラストマー、などがある。

【0025】本発明における熱可塑性エラストマーとしては、上記炭化水素系熱可塑性エラストマー以外にさらにウレタン系熱可塑性エラストマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマーなどのEVA系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどを使用できる。しかし、前記炭化水素系熱可塑性エラストマーは、これら非炭化水素系熱可塑性エラストマーに比較して飽和炭化水素系溶媒に溶解性の高く、耐熱性も高いことより本発明における熱可塑性エラストマーとしてより好ましい。また、未反応原料などの不純物が少なく、有機EL構造体に対して悪影響を与えるおそれのが少ない点でも好ましい。

【0026】本発明における熱可塑性エラストマーとしては、さらに変性熱可塑性エラストマーであってよい。変性熱可塑性エラストマーとしては、有機EL構造体表面に対する密着性を向上させるために前記のような熱可塑性エラストマーに官能基を導入した変性熱可塑性エラストマーが好ましい。この官能基としては、例えば、カルボキシル基、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基、メルカブト基などがある。これら官能基を導入する方法としては、例えば、分子末端に反応性基を

有する熱可塑性エラストマーに官能基を有しつ分子末端と反応しうる反応性基を有する化合物を反応させる方法、アニオン重合で重合体を製造する際に活性な分子末端に分子末端と反応しうる反応性基を有する化合物を反応させる方法、熱可塑性エラストマーに、過酸化物などのラジカル発生剤および官能基と不飽和基を有する化合物(例えは、無水マレイン酸、マレイン酸、アリルグリシジルエーテル、ビニルトリメトキシシランなど)を混合して加熱処理してグラフト化する方法、ジエンが重合した単位を含む熱可塑性エラストマーのジエンに由来する不飽和基をエポキシ化する方法などがある。

【0027】変性熱可塑性エラストマーには変性剤として使用された上記のような低分子化合物などの不純物が残存しているおそれがある。このため、変性熱可塑性エラストマーを使用する前に、変性熱可塑性エラストマーを再沈精製法、カラムクロマトグラフィ精製法などの方法で精製して使用することが好ましい。

【0028】熱可塑性エラストマーの飽和炭化水素系溶媒溶液における濃度は、特に限定されるものではなく、熱可塑性エラストマーの溶解度、形成する熱可塑性エラストマー塗膜の厚さ、溶液の粘度などの条件から適宜選択できる。好ましくは、熱可塑性エラストマーの溶解度以下であって、溶液中の熱可塑性エラストマーの濃度が1~50質量%である溶液が好ましい。より好ましい濃度は2~30質量%である。

【0029】熱可塑性エラストマーの溶液には、必要により添加剤を配合できる。添加剤としては、揮発性が少なく、有機EL構造体に対する悪影響のない添加剤が使用できる。具体的には、例えは吸湿剤粉末を使用して有機EL構造体に対する水分の影響を低減することができる。吸湿剤粉末としては、例えは、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、モレキュラーシーブ、酸化バリウム、5酸化2リンなどの粉末がある。吸湿材粉末の平均粒径は、特に限定されないが、20μm以下が好ましく、特に0.1~10μmが好ましい。

【0030】熱可塑性エラストマーの溶液を有機EL構造体の表面に塗布する方法としては、特に限定されないが、スピンドル法、ダイコート法、ブレードコート法、スクリーン印刷法、インクジェット法、スプレーコート法、カーテンコート法などがある。これら方法で溶液の膜を形成した後、溶媒を蒸発除去して熱可塑性エラストマーの層(以下、保護層ともいう)が形成される。

【0031】また、有機EL構造体の表面を含む特定領域のみに保護層を形成するためには、有機EL構造体の表面を含む領域全面に保護層を形成した後不要領域を除去する方法や特定個所のみに溶液を塗布する方法などを使用できる。例えは、電極配線の取り出しや実装を行うための領域を形成する場合、保護層の表面にさらにプラスチックや無機物の層を形成するとき有機EL構造体表面とこれらの層との間を直接接着させるための領域を形

成する場合、などに熱可塑性エラストマーからなる保護層の存在しない不要領域の形成が必要となる。このような場合、例えば、スピンドルコート法、ダイコート法、ブレードコート法などを用いて有機EL構造体の表面を含む領域全面に保護層を形成した後、特定領域の保護層から機械的除去手段やレーザー等の照射による熱分解法などで不要領域の層を除去する。また、インクジェット法による特定領域を選択的に被覆する方法、特定形状のダイヤモンドを用いてダイコート法で特定領域を被覆する方法、マスクを用いてスプレーコート法、カーテンコート法などで特定領域を被覆する方法なども使用できる。

【0032】有機EL構造体上の熱可塑性エラストマーからなる保護層の厚さは、特に限定されるものではないが、有機EL構造体の表面保護効果を充分発揮させるために、また、保護層上にさらに他の層が形成される場合は応力緩和効果をさらに発揮させるために、10nm以上が好ましい。また、保護層が厚すぎる場合はその層自身が有機EL構造体の表面に与える応力が大きくなること、また、塗布溶液から溶媒を充分に除去することが困難になること、などから、500μm以下が好ましい。より好ましい保護層の厚さは50nm～100μmであり、0.1μm～10μmが最も好ましい。

【0033】基体上に形成された有機EL構造体の表面は通常電極の層となっているが、熱可塑性エラストマーの層を形成する前に、この有機EL構造体の表面に電極等である表面の保護や他の目的で他の層を形成しておいてよい。この層としては厚さ1μm以下の薄層が好ましく、その層の材料としては、例えば、ケイ素やチタンなどの金属の酸化物や窒化物、有機ポリマーなどがある。

【0034】有機EL構造体の物理的保護、化学的保護、その他の目的で、本発明における熱可塑性エラストマーの層の上にさらに他の層を形成することができる。この他の層の材料としては、金属、金属酸化物、金属窒化物、ガラス、その他の無機質材料、ポリマーや硬化性樹脂などのプラスチック材料などがある。例えば金属板、金属フィルム、ガラス板、プラスチック板、プラスチックフィルムなどの高バリア性材や高強度材を接着剤等で熱可塑性エラストマー層に接着することができる。これらの材を用いることにより、外部からの衝撃や水分等の浸入に対し有機EL構造体を有効に保護することができる。また見方を変えれば、これらの材と有機EL構造体の間に熱可塑性エラストマーの層が存在することにより、これらの材と有機EL構造体の間の線膨張率差や応力が緩和され、有機EL構造体の物理的保護がより有効となる。また、高バリア性材などで有機EL構造体を密封する場合は、高バリア性材と熱可塑性エラストマー層との間に前記吸湿性粉末などを配置することもできる。

【0035】高バリア性材や高強度材を接着するための

接着剤としては、接着時にアウトガスの発生が少ない接着剤を用いることが好ましい。このような接着剤としては、例えば、光カチオン硬化系エポキシ樹脂、ホットメルト型接着剤、熱硬化型シリコン樹脂などがある。特に、ガラス板と熱可塑性エラストマー層とを接着するための接着剤としては光カチオン硬化系エポキシ樹脂が好ましい。

【0036】図1に本発明の有機EL素子10の模式的な断面図を示す。ガラス、石英または樹脂等を用いた透明な第1の基板11の一方の表面に、ITO等の透明な電極材料による透明な第1の電極12が形成されている。この第1の電極12は、所定の形状や所定ピッチでストライプ状に形成されている。また、従来公知の方法でTFTアレイ等のアクティブライド素子が形成された場合、第1の電極12がアクティブライド素子の上に形成されてもよい。また、第1の基板11上に発光素子部に合わせてカラーフィルタが配置されていてもよい(図示を省略)。

【0037】第1の電極12の表面には、発光層13が積層されている。発光層13は1層または多層の層からなり、少なくとも1つの層は有機発光材料を含む層からなる。発光層13としては、具体的には、例えば、ホール注入材料を含む層、ホール輸送材料を含む層、発光材料をドープしたホール輸送材料を含む層、電子輸送材料を含む層、発光材料をドープした電子輸送材料を含む層、電子注入材料を含む層、などの1層以上からなる。

【0038】そして発光層13の表面には、Li、Na、Cs、Ca、Mgなどの低仕事関数金属および/またはこれらの酸化物、水酸化物、フッ化物、塩化物等を、Al、Ag等の低抵抗金属と積層または合金化したものを使用した第2の電極(背面電極)14が適宜積層されている。

【0039】この第2の電極14は、第1の電極12と対向して所定の形状や、直交するストライプ状等に形成されている。これら第1の基板11上に積層された第1の電極12から第2の電極14までの積層構造が実質的に発光制御層を形成し、本発明にいう有機EL構造体である。

【0040】ここで発光層13は、母体材料のうちホール輸送材料としては、トリフェニルアミン誘導体(TPD)、ヒドラゾン誘導体、アリールアミン誘導体等がある。また、ポリスチレンスルホン酸をドープしたポリエチレンジオキシチオフェン、ポリアニリン誘導体等の高分子系材料も使用できる。

【0041】一方、電子輸送材料としては、アルミニカルト錯体(A1q3)、ジスチリルビフェニル誘導体(DPVBi)、オキサジアゾール誘導体、ビスチリルアントラセン誘導体、ベンゾオキサゾールチオフェン誘導体、ベリレン類、チアゾール類等を用いる。さらに適宜の発光材料を混合してもよく、ホール輸送材料と電子輸送材料を混合した発光層を形成してもよい。その場

合、ホール輸送材料と電子輸送材料の比は、10:90～90:10の範囲で調整できる。

【0042】本発明に用いる構成部材、上記の第1の基板11、第1の電極12、発光層13、第2の電極14には上記した例の外、従来公知の材料を用いることができる。たとえば、「有機EL材料とディスプレイ」(シーエムシー社発行)などに記載されている。

【0043】第1の基板11上に積層された第1の電極12から第2の電極14までの有機EL構造体の表面は熱可塑性エラストマーからなる保護層15で被覆されている。保護層15で被覆された有機EL構造体は、対向基板16により、接着層17を用いて封止されている。対向基板16はガラス、金属、樹脂などの材料からなり、接着層17は前記のようなエポキシ樹脂などの接着剤の硬化物からなる。対向基板16は図のような平板状の対向基板に限らず、有機EL構造体を収納する箱形の金属や凹部を形成したガラス板などからなっていてよい。

【0044】また、第1の基板11上に、保護層15を有する有機EL構造体の周囲を囲む枠状のスペーサ部材を形成し、この枠状スペーサ部材の先端面を対向基板16と接着剤等で接着して第1の基板11と対向基板16との間に保護層15を有する有機EL構造体を封入することもできる。枠状スペーサ部材を予め対向基板16の表面に形成し、この枠状スペーサ部材の先端面を第1の基板11の表面に接着剤等で接着して同様に第1の基板11と対向基板16との間に保護層15を有する有機EL構造体を封入することもできる。第1の基板11と対向基板16との間の距離に応じて所定の高さのスペーサ部材を用いることにより、両基板間の距離を調整できる。第1の電極12から保護層15までの厚さは実際にはごく薄いものであるから、所定の粒径の球状シリカなどの充填材をスペーサ材に配合することにより、スペーサ材の高さを調整できる。また、このような充填材を配合した接着剤を用いて第1の基板11と対向基板16との間を封止することにより、スペーサ材の形成と基板間の接着を同時に行うこともできる。

【0045】以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。

【0046】(例1:有機EL構造体の作成例) 第1の基板であるガラス基板上にITOを膜厚200nmで蒸着し、バターニングして陽極を形成した。シート抵抗は7Ω/□であった。その後、この陽極上にメタルマスクを介して、真空蒸着法により正孔注入層として銅フタロシアニンを膜厚20nmに蒸着し、次にα-NPD [すなわち、N,N'-ビス(α-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル] を膜厚40nmに蒸着して正孔輸送層を形成した。さらに、A1q3 [すなわち、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム] を膜厚60nmに蒸着して発光層を形成した。最

後に、MgとAlを共蒸着して200nmの厚さのMg-Al(10:1)陰極合金層を形成して、基板上有機EL構造体(発光面積2mm×2mm)を形成した。

【0047】(例2:有機EL構造体の作成例) 第1の基板であるガラス基板上にITOを膜厚200nmで蒸着し、バターニングして陽極を形成した。シート抵抗は7Ω/□であった。その後、この陽極上にメタルマスクを介して、真空蒸着法により正孔注入層として銅フタロシアニンを膜厚20nmに蒸着し、次にTPTE [すなわち、N,N,N',N'-テトラキス(3-メチルフェニル)-N',N'-ジフェニルートリス(4,4'-ビフェニレン)テトラアミン] を膜厚40nmに蒸着して正孔輸送層を形成した。さらに、A1q3とルブレンを異なるポートを用いて膜厚60nmに共蒸着して発光層を形成した。最後に、LiFを0.5nmの厚さに蒸着し、ついでAlを100nmの厚さに蒸着して陰極層を形成して、基板上有機EL構造体(発光面積2mm×2mm)を形成した。

【0048】(例3:実施例) 硬質ブロックがポリスチレンブロックであり、軟質ブロックが水素化ポリブタジエンブロックであるA-B-A構造のポリスチレン系熱可塑性エラストマー(商品名「DYNARON 1321P」、JSR社製)のシクロヘキサン溶液(濃度10質量%)を例1で製造した有機EL構造体の陰極表面にスピンドル法で塗布し、80°Cで1時間減圧乾燥して、陰極表面に厚さ5μmの熱可塑性エラストマー層を形成した。

【0049】次いで、ガラス基板の片面に光カチオン硬化性エポキシ樹脂(商品名「30Y-296G」、スリーポンド社製)を40μmの厚さに塗布し、このガラス基板をエポキシ樹脂塗布面を積層面として上記有機EL構造体の熱可塑性エラストマー層表面に積層した。紫外線を照射して上記エポキシ樹脂を硬化させ、その後80°Cで1時間加熱し硬化を完了させて、有機EL素子を得た。

【0050】得られた素子に、20Vで1ミリ秒印加、0V(非印加)で9ミリ秒保持する正弦波を連続印加しする発光テストを室温で行った。その結果、1000時間後も発光が安定しており、初期に比較して非発光部分となった面積は5%程度であった。

【0051】(例4:比較例) 热可塑性エラストマーの層を形成しない点を除いて例3と同じ方法で热可塑性エラストマーの層を有しない有機EL素子を製造した。また、热可塑性エラストマーの層の代りにCVD法でシリカの薄膜を陰極表面に形成し(シリカの膜厚10nm、50nm、100nm、500nmの4種類を製造)、それ以外は例3と同じ方法で热可塑性エラストマーの層の代りにシリカの薄膜を有する有機EL素子を製造した。

【0052】得られた各素子を例3と同じ正弦波を連続

印加しする発光テストを室温で行った。その結果、100時間未満で全ての素子が短絡または陰極剥離と推定される原因で非発光となった。

【0053】(例5:実施例)両末端に水酸基を有する水素化ポリブタジエン(分子量1000)と4,4'-ジシクロヘキシリメタンジイソシアネートをNCOインデックスが105となる割合で混合して熱可塑性ポリウレタンエラストマーを製造し、これをシクロヘキサンに溶解して濃度10質量%の溶液を製造した。この溶液を用いて例3と同様に陰極表面に厚さ5μmの熱可塑性ポリウレタンエラストマー層を形成し、その後例3と同様にして有機EL素子を製造した。

【0054】得られた素子を例3と同じ正弦波を連続印加しする発光テストを室温で行った。その結果、1000時間後も発光が安定しており、初期に比較して非発光部分となった面積は20%程度であった。

【0055】(例6:実施例)硬質ブロックが水素化ポリシクロヘキサジエンブロックであり、軟質ブロックが水素化ポリブタジエンブロックであるA-B-A構造の水素化ポリシクロヘキサジエン系熱可塑性エラストマのブチルシクロヘキサン溶液(濃度10質量%)を例2で製造した有機EL構造体の陰極表面にスピンドルコート法で塗布し、100°Cで1時間減圧乾燥して、陰極表面に厚さ5μmの熱可塑性エラストマー層を形成した。

【0056】次いで、ガラス基板の片面に光カチオン硬化性エポキシ樹脂(商品名「XNR5516」、ナガセスペシャリティーケミカル社製)を50μmの厚さに塗布し、このガラス基板をエポキシ樹脂塗布面を用いて例*

*3と同様に有機EL素子を製造した。

【0057】得られた素子を例3と同じ正弦波を連続印加しする発光テストを室温で行った。その結果、1000時間後も発光が安定しており、初期に比較して非発光部分となった面積は5%程度であった。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、有機EL素子の発光安定性を保持できる保護層を有機EL構造体表面に配置することにより安定した発光を長期にわたり持続することができるようになる。保護層は熱可塑性エラストマーからなり、特に炭化水素系または変性炭化水素系の熱可塑性エラストマーが保護効果が高い。飽和炭化水素系溶媒に溶解した熱可塑性エラストマーの溶液を用い、有機EL構造体表面にこの溶液を塗布乾燥することにより保護層が形成され、これにより上記特性を有する保護層が容易に形成される。

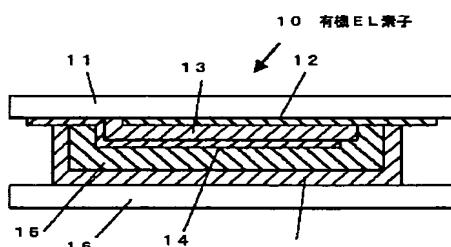
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の模式的断面図。

【符号の説明】

- 20 10 : 有機EL素子
- 11 : 第1の透明基板
- 12 : 第1の電極
- 13 : 発光層
- 14 : 第2の電極(背面電極)
- 15 : 熱可塑性エラストマー層
- 16 : 対向基板
- 17 : 接着層

【図1】



THIS PAGE BLANK (USP)